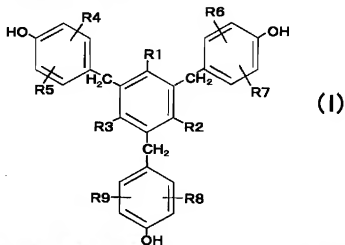


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルアセタールと下記一般式

(1) で表される化合物を含有する組成物において、該ポリビニルアセタール 100 重量部に対して下記一般式



(R1～R3は、それぞれ炭素数 1～2 個の炭化水素基、R4～R9はそれぞれ炭素数 1～4 の炭化水素基を示す。)

【請求項 2】 請求項 1 記載のポリビニルアセタール組成物からなる合わせガラス用中間膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐熱安定性の優れたポリビニルアセタール組成物及びそれを用いた合わせガラス用中間膜に関する。

【0002】

【従来技術】 従来より、ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコール（以下「PVA」という。）をアルデ

(1) で表される化合物を 0.01～3 重量部含有するポリビニルアセタール組成物。

【化 1】

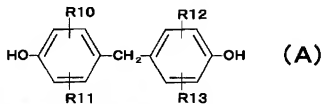
ヒドによりアセタール化して製造されており、塗料、接着剤、安全ガラス用中間膜等の用途において工業的に広く使用されている。

【0003】 しかしながら、ポリビニルアセタールは耐熱安定性が不十分であり、例えば熱劣化により、その粒子、溶液、膜、成形品等が着色したりする問題がある。

【0004】 これら問題改良のため、種々の方法が提案されている。例えば、下記一般式 (A) で示される化合物をポリビニルアセタールに配合する方法が特開昭 54-125291 号公報に開示されている。

【0005】

【化 2】

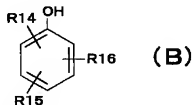


(R10～R13はそれぞれ炭素数 1～4 の炭化水素基を示す。)

【0006】 また、下記一般式 (B) 又は (C) で示される化合物をポリビニルアセタールに配合する方法が特開昭 54-125292 号公報に開示されている。

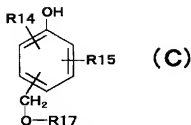
【0007】

【化 3】



【0008】

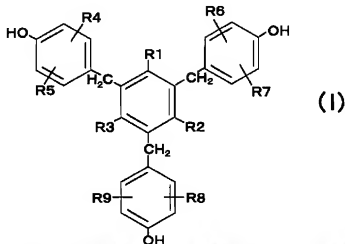
【化 4】



【0009】上記一般式(B)及び(C)中R14からR16はそれぞれ水素又は炭素数1~4の炭化水素基、R17はメチル基又はエチル基を示す。)

【0010】しかしながら、これらの方法による耐熱性の改良効果は、添加する化合物の昇華性等のため持続性が不十分であったり、添加する化合物自体がキノン構造を形成することによりかえって着色を発生させたり、又は、合わせガラス用中間膜中に配合される紫外線吸収剤との組み合わせにおいて、かえって着色させたりして、十分満足出来るものとは言えない。

【0011】



【0015】(上式でR1~R3は、それぞれ炭素数1~2個の炭化水素基、R4~R9はそれぞれ炭素数1~4の炭化水素基を示す。)

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の組成物に含有される前記一般式(I)で表される化合物(以下「化合物(I)」という。)の具体例として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,3,5-トリエチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等が挙げられるが、中でも1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンが好ましい。

【0017】本発明のポリビニルアセタール化合物(I)を含有する割合は、ポリビニルアセタール100

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、耐熱安定性の優れたポリビニルアセタール組成物、及び耐熱安定性の優れた合わせガラス用中間膜を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、種々検討の結果、ポリビニルアセタールに特定の化合物を含有させたポリビニルアセタール組成物が優れた耐熱安定性を示すとの知見を得て、本発明を完成させるに至ったものである。

【0013】すなわち、本発明は、ポリビニルアセタールと下記一般式(I)で表される化合物を含有する組成物において、該ポリビニルアセタール100重量部に對して下記一般式(I)で表される化合物を0.01~3重量部含有するポリビニルアセタール組成物、及びそれを用いた合わせガラス用中間膜である。

【0014】

【化5】

重量部に對し0.01~3重量部、好ましくは0.02~2重量部である。その割合が0.01重量部未満ではポリビニルアセタール組成物の耐熱安定性の向上が十分でなく、又3重量部を超えた場合にはポリビニルアセタール組成物が加熱により着色しやすくなる。

【0018】本発明の組成物を得るために用いるポリビニルアセタールには特に制限は無く、市販のものを用いることが出来る。

【0019】ポリビニルアセタールは、PVAを原料とし、それをアルデヒドでアセタール化することにより、例えば粉粒状、液状などの形状で得ることが出来る。本発明で用いるポリビニルアセタールには、カルボン酸ビニルエステル重合体をケン化して得られる通常のPVAをアセタール化したポリビニルアセタールの他に、原料PVAとして共重合、後変性等により変性されたPVAを用いて得られる変性ポリビニルアセタール、また変

性、未変性、平均重合度、ケン化度等の異なるPVAを2種以上組合せて原料PVAとして用いて得られるポリビニルアセタールなども包含される。原料PVAは、酢酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステルの重合体、共重合体を完全に、あるいは部分的にケン化した平均重合度200～4000程度のものを用いることができる。

【0020】PVAをアセタール化するには次に示す

(1)、(2)及び(3)の方法が一般的であるが、これらに限定されるものではない。

(1) 沈殿法：PVA水溶液に酸触媒の存在下、アルデヒドを添加し、アセタール化反応を開始する。その後、アセタール化の進行に伴い沈殿が生成し、以降は不均一系で反応を進める方法。

(2) 溶解法：PVA粉末をポリビニルアセタールの溶媒に懸濁させて酸触媒の存在下、アルデヒドを添加し、アセタール化反応を開始する。アセタール化の進行とともに、反応物は溶媒に溶解し、その後は均一系で反応を進める方法。

(3) 均一系法：PVA水溶液に酸触媒の存在下、アルデヒドを添加してアセタール化反応を開始し、沈殿生成前に、水に相溶性のあるポリビニルアセタールの溶媒を添加し、沈殿の析出を防止しながら、終始均一系で反応を進める方法。

【0021】PVAをアセタール化する反応において用いられるアルデヒドとしては、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒド等があり、アルデヒドは1種を用いたり、又は2種以上をアセタール化の反応系に共存させて用いて得られるポリビニルアセタールも本発明において使用することが出来る。アセタール化反応終了に際し、酸触媒は、アルカリ性物質により中和するのが一般的であるが、アルキレンオキシド類と反応させてもよい。

【0022】本発明の組成物を得る方法には特に制限はなく、化合物(1)を、例えばアセタール化反応系に添加する方法、析出・濾過・乾燥等の工程で添加する方法、これらの工程を経て得られる粉粒状ポリビニルアセタールに添加する方法、ポリビニルアセタールの溶液あるいはエマルジョンに添加する方法、ポリビニルアセタールを含有する塗料、接着剤等に添加する方法、膜、成形物等を得るために用いるポリビニルアセタールの溶液又はコンパウンドに含有させる方法、あるいはこれらを組合せた方法などがある。中でも、化合物(1)を、アセタール化反応系に添加する方法、及びアセタール化反応終了後の乾燥前の工程で添加する方法がポリビニルアセタールを乾燥粒子状で得る際の乾燥乾燥工程において特に効果を発揮するもので好ましい。

【0023】ポリビニルアセタールに化合物(1)を添加するに際し、ポリビニルアセタール製造工程等で該化合物の該化合物(1)のロスがある場合は、得られる組

成物においてポリビニルアセタール100重量部に対し、該化合物(1)の含有量が0.01～3重量部となるように、該化合物の添加量は調整される。

【0024】化合物(1)は、そのままポリビニルアセタールに添加してもよいが、アルデヒド、PVA水溶液、アセタール反応用の媒体、有機溶剤、可塑剤などに溶解又は乳化分散した状態で混合、蒸発、浸漬などにより添加配合するなどの任意の方法で行うことが出来る。

【0025】本発明の組成物には種々の物質を配合、含有させることができ、配合、含有させる物質としては、例えば未硬化あるいは部分硬化熱硬化性樹脂(フェノール系樹脂、アミノ系樹脂、メラミン系樹脂、これらの変性樹脂等)、無機系あるいは有機系の充填剤(クレー、タルク、炭酸カルシウム、粉状シリカ、カーボンブラック、炭素繊維、ガラス繊維、石粉ゼオライト、ポリビニルアセタールと相溶性のないプラスチックの粉末等)、可塑剤類、紫外線吸収剤、顔料類(カーボンブラック、塩基性クロム酸亜鉛系化合物等)、安定剤類、触媒類、染料類、無機塩類、界面活性剤類等が挙げられる。

【0026】本発明の合わせガラス用中間膜において、可塑剤としては、プラスチック用可塑剤として通常使用されるものが使用可能であるが、ポリビニルブチル系組成物には、分子内にエーテル結合を有するエステル系可塑剤[トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート、ジ(プロピエントキシシラン) アジベート、ジ-n-ヘキシルアジベート等]が好ましい。紫外線吸収剤としても、プラスチック用として通常使用されているものが使用可能であるが、ペンソトリアゾール系紫外線吸収剤[2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ペンソトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルフェニル)-5'-メチルフェニル]-5-クロロペンソトリアゾール等]が好ましい。又、ヒンダードアミン系光安定剤も必要に応じて配合してもよい。

【0027】本発明の組成物及びそれを用いた合わせガラス用中間膜において、種々の物質を配合、含有させる割合は、目的に応じて任意に選択することが出来る。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により、具体的に説明する。尚、以下、量にことわりのない限り、「部」、「%」はそれぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

【0029】実施例1

温度調節及び攪拌装置をそなえた反応容器中で平均重合度1700、ケン化度98.5モル%のPVA100部を、攪拌下900部の水に加熱溶解した。攪拌を継続しながらこの水溶液を10℃に保ち、これに3.5%塩酸60部を加えた。次いでそこに化合物(1)として、3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ

ーテープチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.1部をブチルアルデヒド 5.7部に溶解し、その全量を3.0分間で連続的に添加混合した。添加開始15分後ポリビニルブチラル樹脂粒子が析出した。その後反応系を攪拌下に40℃に昇温し、40℃で4時間保持した。反応終了後、水酸化ナトリウム水溶液を添加して該系を中和し、室温まで冷却した。次いで水洗、濾過、乾燥等を行い白色粉末のポリビニルブチラル樹脂組成物を得た。得られた組成物のポリビニルブチラル樹脂のブチラル化度は76重量%であった。又、得られたポリビニルブチラル樹脂組成物の1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-テープチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンの含有量は、ポリビニルブチラル100部に対し、0.07部であった。得られた組成物の耐熱安定性の指標として着色安定性を測定した結果を表1に示す。

【0030】実施例2

化合物(1)として、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-テープチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.05部を、含有率約50%のアオノ性水系乳化剤に分散して、反応容器中で攪拌下の10℃のPVA水溶液に添加したのち、5.7部のブチルアルデヒドを3.0分間かけて連続して添加した以外は実施例1と同様にしてポリビニルブチラル樹脂組成物を得た。得られた組成物の上記化合物(1)の含有量、着色安定性の測定結果を表1に示す。

【0031】実施例3

化合物(1)として1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-テープチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンの量を0.03部にした以外は実施例1と同様にしてポリビニルブチラル樹脂組成物を得た。得られた組成物の上記化合物(1)の含有量、着色安定性の測定結果を表1に示す。

【0032】実施例4

化合物(1)として1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-テープチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンの量を2.0部にした以外は実施例1と同様にしてポリビニルブチラル樹脂組成物を得た。得られた組成物の上記化合物(1)の含有量、着色安定性の測定結果を表1に示す。

【0033】実施例5

化合物(1)として1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-テープチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンの量を0.0015部にした以外は実施例1と同様にしてポリビニルブチラル樹脂組成物を得た。得られた組成物の上記化合物(1)の含有量、着色安定性の測定結果を表1に示す。

【0034】実施例6

化合物(1)として1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-テープチル-4-ヒドロキシ

ベンジル) ベンゼンの量を4部にした以外は実施例1と同様にしてポリビニルブチラル樹脂組成物を得た。得られた組成物の上記化合物(1)の含有量、着色安定性の測定結果を表1に示す。

【0035】実施例7

実施例1の1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-テープチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.1部の代わりに化合物(1)として1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-テープチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.1部を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリビニルブチラル樹脂組成物を得た。得られた組成物の上記化合物(1)の含有量、着色安定性の測定結果を表1に示す。

【0036】実施例8

温度調節及び攪拌装置を備えた反応容器中のメタノール 4.90部、35%塩酸 6部の混合溶液を攪拌しながら、それに平均重合度2400、ケン化度98.5%のPVA100部を添加した。次いで攪拌下のこのPVA粒子の懸濁液にアセトアルデヒド 3.7部及びブチルアルデヒド 3.4部を添加し、温度60℃で6時間反応させ、アセトアセタール単位、ブチルアセタール単位を有するポリビニルアセタールのメタノール溶液を得た。反応終了後冷却し、水酸化ナトリウム水溶液を添加混合して反応液を中和した。さらに、その反応液に化合物(1)として1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-テープチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.1部を添加混合した。この液に水を添加して粒子を析出させ、水洗、濾過、乾燥して粉粒状のポリビニルアセタール樹脂組成物を得た。得られた組成物のポリビニルアセタールはビニルアセート単位1.9重量%、ビニルアルコール単位1.6重量%であり、アセタール化度81.7重量%(アセトアセタール単位とブチルアセタール単位との割合は赤外吸収スペクトルによる測定より重量比で50:50)であった。得られた組成物の上記化合物(1)の含有量、着色安定性の結果を表1に示す。

【0037】実施例9

実施例1の平均重合度1700、ケン化度98.5%のPVA100部の代りに、平均重合度2400、ケン化度99%のPVA50部と平均重合度500、ケン化度98.5%のPVA50部を併用し、かつ化合物(1)として1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-テープチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンの使用量を0.2部にした以外は実施例1と同様にして、ポリビニルブチラル樹脂組成物を得た。得られた組成物のポリビニルブチラル樹脂のブチラル化度は77重量%、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-テープチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンの含有量は、ポリビニルブチラ

ール100部に対し、0.13部であった。得られた組成物の上記化合物(1)の含有量、着色安定性の結果を表1に示す。4部にした以外は実施例1同様にしてポリビニルブチラール組成物を得た。得られた組成物の上記化合物(1)の含有量、着色安定性の測定結果を表1に示す。

【0038】比較例1

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.1部の代わりに2, 6-ジ-*tert*-ブチルパラクレゾール0.1部を用いたこと以外は実施例1同様にしてポリビニルブチラール組成物を得た。得られた組成物の2, 6-ジ-*tert*-ブチルパラクレゾールの含有量、着色安定性の測定結果を表1に示す。

【0039】比較例2

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.1部の代わりに2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)0.05部を用いたこと以外は実施例1同様にしてポリビニルブチラール組成物を得た。得られた組成物の2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)の含有量、着色安定性の測定結果を表1に示す。

【0040】比較例3

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)を使用しなかったこと以外は実施例1同様にしてポリビニルブチラールを得た。得られたポリビニルブチラールの着色安定性の測定結果を表1に示す。

【0041】比較例4

化合物(1)として1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンの量を0.005部に変更した以外は実施例1同様にしてポリビニルブチラール組成物を得た。得られた組成物の上記化合物(1)の含有量、着色安定性の測定結果を表1に示す。

【0042】比較例5

化合物(1)として1, 3, 5-トリメチル-2, 4,

6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンの量を5.0部に変更した以外は実施例1同様にしてポリビニルブチラール組成物を得た。得られた組成物の上記化合物(1)の含有量、着色安定性の測定結果を表1に示す。

【0043】実施例10~12及び比較例6

エタノール/トルエン(重量比1/1)混合溶媒900部に、比較例3で得たポリビニルブチラール100部及び化合物(1)として1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンを表2に示す各量ずつ添加し、混合溶解した。得られた液をポリエチレンシート上に流延、風乾後、20℃で減圧乾燥して、厚さ300ミクロンのフィルム状成形物を得た。このフィルムを容器に入れ、120℃のオーブン中で所定日数(2, 4, 6日間)加熱した後、取り出し、放冷し、測定法1着色安定性の(2)の方法により、その表面の黄色度の値をもって成形物の着色安定性を示す。尚、0日の黄色度は、加熱前のフィルムの測定値である。測定結果は表2に示す。

【0044】実施例13~15及び比較例7~8

表3記載の各実施例、比較例より、得られたポリビニルアセタール組成物100部、紫外線吸収剤として、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールを0.2部、可塑剤としてジ-*n*-ヘキシルアジベート35部を混合した。得られた混合物を85℃に加熱された二本ロールでよく混練りした。得られたシート状成形物をスパーサーで規制したプレスで140℃に加熱加圧し、厚さ0.8mmの合わせガラス用中間膜を得た。得られた中間膜を1辺15cmの正方形の厚み3mmの2枚のフロートガラスで両側よりサンドイッチし、ロール法で予備接着した。次いで、140℃のオートクレーブで12kg/cm²の圧力で30分間圧着し、透明な合わせガラスを得た。耐熱性安定性評価は測定法1着色安定性の(3)の方法により、評価した。測定結果は表3に示す。

【0045】

【表1】

	化合物 (1)		着色安定性 (黄色度)			
	名 称	含有量(部 1)	0日	2日	4日	6日
実施例1	1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリメチルベンゼン	0.073	-1.6	1.0	3.3	4.6
実施例2	2,4,6-トリメチル-1,3,5-トリメチルベンゼン	0.043	-1.6	1.5	4.0	5.8
実施例3		0.021	-1.0	3.0	6.3	8.0
実施例4		1.566	-0.9	3.3	6.3	9.8
実施例5		0.010	0.4	7.1	10.9	15.1
実施例6		2.715	-0.3	8.0	12.0	16.3
実施例7		0.078	-1.3	1.7	6.8	12.1
実施例8		0.031	0.9	3.5	5.4	8.9
実施例9		0.130	1.2	4.2	6.2	9.6
比較例1	2,6-ジメチル-4-メチルベンゼン	0.056	-1.5	50.1	68.3	82.5
比較例2	2,6-ジメチル-4-メチル-5-メチルベンゼン	0.032	1.2	13.5	25.0	40.2
比較例3		(0.000)	3.0	65.9	92.0	110.9
比較例4	1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリメチルベンゼン	0.005	0.1	10.4	22.1	38.1
比較例5		2.613	0.3	11.3	19.8	33.1

1) : 緑色部材、ポリビニルセタール100部に対する化合物(1)の量(部)。

【0046】

【表2】

	化合物(1)の 添加量(部)	着色安定性(黄色度)			
		0日	2日	4日	6日
比較例6	0	4.1	65.3	95.7	115.9
実施例10	0.02	0.9	6.8	10.1	13.4
実施例11	0.1	1.2	4.2	7.6	9.1
実施例12	2.0	1.3	6.5	11.2	14.4

1) : ポリビニルセタール100部に対する化合物(1)の添加量(部)。

【0047】

【表3】

	他ポリビニルセタール 組成物に対する添加量(部)	着色安定性(黄色度)
実施例13	実施例1	1.2
実施例14	実施例5	1.9
実施例15	実施例6	1.8
比較例7	比較例1	5.7
比較例8	比較例3	8.1

【0048】測定法

1. 着色安定性

(1) 各実施例及び比較例それぞれで得たポリビニルセタール組成物、ポリビニルブチラールの100メッシュ篩パス品を試料とし、試料を容器に入れて120℃のオーブン中で所定日数(2、4、6日間)加熱する。試料は所定日数経過後オーブンより取り出し、放冷する。

(2) 次に、黄色度差計(日本電色工業社製Z-1001 DP型)を用いて、試料の表面色の三刺激値X、Y及びZを測定し、下記式にて黄色度を求めた。この黄色度の値をもって着色安定性を示し、この値が小さいほど着色の度合いが低く、着色安定性が優れていることを示す。

黄色度 = $(100)(1.28X - 1.06Z) / Y$

尚、黄色度0日は加熱前の粉末状(100メッシュパス)試料の黄色度測定値である。

(3) 合わせガラスの着色評価は、(2)の方法により行う。但し、黄色度として示す値は、フィルムを含んだ合わせガラスとして測定される値より、フィルムの無い状態での複合ガラスで測定される値を引いたものである。

【0049】2. 添加物質の含有量

各実施例、比較例それぞれで得たポリビニルセタール組成物を試料とし、それを混合溶媒[エタノール/水=9/1(重量比)]に溶解した液を高速液体クロマトグラフィー(日立製作所製、L-4000 UV DETECTOR、紫外線吸収280nm、L-6000 PUMP)を用いて、添加物質の含有量を、あらかじめ作成した検量線対比により定量した。定量により得た値は、前記組成物中のポリビニルセタール100部に対する量(部)に換算して添加物質の含有量とした。

【0050】

【発明の効果】本発明のポリビニルセタール組成物は上述の通り、ポリビニルセタールの好ましい特性を損なうことなく、耐熱安定性に優れたものである。